



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 53 573 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
F 01 N 3/20
B 01 D 53/94
B 01 D 53/88
B 01 D 53/02

②① Aktenzeichen: 197 53 573.9
②② Anmeldetag: 3. 12. 97
④③ Offenlegungstag: 10. 6. 99

DE 197 53 573 A 1

⑦① Anmelder:
Bayerische Motoren Werke AG, 80809 München,
DE

⑦② Erfinder:
Detterbeck, Stefan, 80799 München, DE; Müller,
Peter, 80799 München, DE; Preis, Michael, 86343
Königsbrunn, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:
EP 06 25 633 A1
EP 05 82 917 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Abgasreinigungsanlage

⑤⑦ Eine Abgasreinigungsanlage für einen magerbetriebe-
nen Otto-Motor mit einem NO_x-Speicher-Katalysator
weist zwischen dem Motor und dem NO_x-Speicher-Kata-
lysator einen Schwefelspeicher auf, welcher den Schwefel
im mageren Abgas sorbiert und ihn bei heißem, fettem
Abgas freigibt.

DE 197 53 573 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungsanlage für einen bei niedriger und mittlerer Last magerbetrie- benen Otto-Motor mit einem NO_x -Speicher-Katalysator.

Zur Reinigung der Abgase eines Kraftfahrzeuges von Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoff (HC) und Stick- oxiden (NO_x) werden vor allem geregelte Dreiwegen-Kataly- satoren verwendet, bei denen mit einer Lambda-Sonde und einem Regler die Gemischbildung des Einspritzsystems so 10 eingestellt wird, daß die Zusammensetzung des Abgases eine optimale, simultane Konvertierung von CO , HC und NO_x am günstigsten Betriebspunkt des Katalysators ermög- licht. Ein solcher Katalysator weist beispielsweise einen Träger aus Keramik oder Metall mit einer Aluminiumoxid- 15 beschichtung auf, die mit Edelmetallen, wie Platin, Palladium und Rhodium imprägniert ist. Der optimale Betriebs- punkt eines solchen Dreiwegen-Katalysators hinsichtlich der maximalen Umsetzung der Abgasbestandteile HC , CO und NO_x liegt beim stöchiometrischen Luft-Kraftstoffverhältnis ($\lambda = 1$). Will man den Verbrennungsmotor zum Zwecke niedriger Kraftstoffverbrauchs mager betreiben ($\lambda > 1$), 20 d. h. daher keine optimale Umsetzung der schädlichen Abgasbe- standteile mehr möglich.

Für die Abgasreinigung von mager betriebenen Ottomo- toren sind deshalb spezielle NO_x -Katalysatoren, u. a. so- genannte NO_x -Speicher-Katalysatoren entwickelt worden. Die NO_x -Speicher-Katalysatoren weisen auf einem Träger aus 25 Keramik oder Metall eine Aluminiumoxidbeschichtung auf- weisen, die einerseits Metalle, wie Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerd-Metalle, die NO_x adsorbieren, und andererseits Edelmetalle, wie Platin, enthält, d. h. sauer- stoffreicher Abgas wird NO_x z. B. durch das Erdalkalimetall adsorbiert, während CO und HC z. B. durch das Platin zu Kohlenoxid und Wasser katalytisch oxidiert werden. Durch intermittierenden kurzfristigen fetten Betrieb des sonst magerbetrie- benen Otto-Motors wird das am Katalysator adsorbierte NO_x durch die reduzierenden Gase, wie CO , 30 zu Stickstoff reduziert und der Katalysator damit regeneriert (vgl. EP 0 645 173 B1; EP 0 657 204 A1).

Es ist bekannt, daß Schwefeloxide, die durch den im Kraftstoff enthaltenen Schwefel gebildet werden, zu einer Deaktivierung des Katalysators führen, und zwar insbeson- dere auch des NO_x -Speicher-Katalysators. Diese sogenannte Sulfatisierung führt beim NO_x -Speicher-Katalysator zu einer beträchtlichen Herabsetzung von dessen NO_x -Speicher- 35 Kapazität. Die Sulfatisierung des Katalysators läßt sich durch Beaufschlagung des Katalysators mit heißem, fettem Abgas unter Bildung von Schwefelwasserstoff rückgängig machen (vgl. EP 0 645 173 B1). Diese fetten, heißen Be- triebiszustände haben allerdings einen erhöhten Kraftstoff- verbrauch zur Folge. Außerdem werden sie je nach Be- triebprofil eines Fahrzeuges unter Umständen auch gar nicht angefahren, beispielsweise im Stadtverkehr, bei dem das Abgas nicht die erforderliche Temperatur erreicht. Sie müs- 40 sen dann speziell generiert werden, z. B. durch Zündwinkel- oder Lambda-Eingriffe.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Problem der Sulfatisierung und der dann notwendigen Desulfatisie- rung von Katalysatoren, insbesondere von NO_x -Speicher- 45 Katalysatoren, zu lösen.

Dies wird erfindungsgemäß mit der im Anspruch 1 ge- kennzeichneten Abgasreinigungsanlage erreicht. In den Un- teransprüchen sind vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfin- dung wiedergegeben.

Erfindungsgemäß werden die Sorption des Schwefels, der in dem mageren Abgas als Schwefeldioxid (SO_2) und Schwefeltrioxid (SO_3) enthalten ist, und die Sorption des

NO_x örtlich voneinander getrennt. Das heißt, dem NO_x - Speicher-Katalysator ist ein Schwefelspeicher vorge- schaltet, der eine Sorptionsschicht enthält, welche die Schwe- feloxide (SO_2 , SO_3) in mageren Abgas sorbiert. Dadurch 5 wird zugleich eine Verringerung des Kraftstoffverbrauchs von magerbetrie- benen Ottomotoren im Kurzzeitbetrieb und eine Verlängerung der Katalysatorstandzeit erreicht.

Der Schwefelspeicher kann dazu entsprechend einem NO_x -Speicher-Katalysator aufgebaut sein. Das heißt, er kann auf einem Träger aus Metall oder Keramik, z. B. Cor- dierit, eine Metalloxydbeschichtung aufweisen, beispiels- weise Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliciumoxid (SiO_2), Zir- konoxid (ZrO_2) und/oder Titanoxid (TiO_2), wobei die Me- talloxydbeschichtung als Sorptionsmittel für das Schwefel- 10 oxid (SO_2/SO_3) z. B. ein Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerd- Metall enthält, beispielsweise als Oxid oder Salz.

Die Sorptionstemperatur eines solchen Sorptionsmittels für Schwefeldioxid (SO_2/SO_3) liegt im allgemeinen im Tem- peraturbereich bis ca. 600°C , insbesondere bis ca. 500°C , d. h. bis zu dieser Temperatur wird, speziell bei sauerstoff- 15 reicher Atmosphäre das Schwefeldioxid nahezu quantitativ adsorbiert.

Die aus dem Motor austretenden mageren Abgase ($\lambda > 1$) weisen bei geringer und mittlerer Last eine Temperatur von weniger als 600°C auf. Unter stöchiometrischen Bedingun- gen und hoher Last können Abgastemperaturen bis 900°C 20 und mehr auftreten.

Wenn der Schwefelspeicher in dem Abgasstrang daher an einer Stelle möglichst kurz nach dem Verbrennungsmotor eingebaut wird, weist er bei geringer und mittlerer Last da- mit die zur Sorption des Schwefeldioxids optimale Tempera- 25 tur auf.

Andererseits erreicht er dann, wenn der Motor unter ho- her Last läuft, eine Temperatur von über 600°C , also eine Temperatur, bei der das Schwefeldioxid desorbiert wird. Durch die bei hoher Last vorliegenden im stöchiometrischen oder (aus Kai-Schutzgründen) fetten Abgas reduzierenden Gase (CO und HC) wird das Schwefeldioxid damit zu Schwe- felwasserstoff (H_2S) reduziert, was zur Desulfatisierung, 30 also Regenerierung des Schwefelspeichers führt.

Damit ist bei niedriger und mittlerer Last, aber auch bei hoher Last sichergestellt, daß kein SO_2/SO_3 den NO_x -Spei- cher-Katalysator belastet. Zudem wird bei hoher Last und entsprechend fettem Abgas eine Regenerierung des Schwe- felspeichers sichergestellt, wobei der gebildete Schwefel- 35 wasserstoff den NO_x -Speicher-Katalysator ohne Beein- trächtigung passiert.

Eine Temperatur des Schwefelspeichers oberhalb der Sorptionstemperatur für SO_2/SO_3 und ein fettes Abgas läßt sich im übrigen außer durch eine hohe Last auch in anderer Weise erreichen, z. B. durch entsprechende Zündwinkel- und Gemisch-Eingriffe. Grundsätzlich wäre auch eine elek- trische Beheizung des Schwefelabsorbers vorstellbar.

Der NO_x -Gehalt des Abgases ist wesentlich größer als der Gehalt an Schwefeloxiden. Demgemäß muß verhin- 40 dert werden, daß der Schwefelspeicher mit NO_x beladen wird, so daß er nicht mehr zur Sorption der Schwefeloxide zur Verfü- gung steht.

In dem Abgas liegt NO_x in erster Linie als Stickstoffmon- oxid (NO) vor. Wie festgestellt werden konnte, wird NO von dem erwähnten Sorptionsmittel jedoch wesentlich schlech- 45 ter sorbiert als SO_2/SO_3 .

Lediglich Stickstoffdioxid (NO_2) weist eine mit SO_2/SO_3 vergleichbare Affinität zu diesem Sorptionsmittel auf. NO_2 50 wird im Abgas in größeren Mengen jedoch erst durch kataly- tische Oxidation aus NO gebildet, und zwar im NO_x -Spei- cher-Katalysator durch die Oxidationskatalysatorkompo- nente, also z. B. Platin.

Dementsprechend ist erfindungsgemäß das Sorptionsmittel des Schwefelspeichers vorzugsweise derart ausgebildet, daß es keinen Katalysator zur Oxidation von NO zu NO₂ enthält, also z. B. kein Platin oder einen anderen Edelmetallkatalysator. Damit passiert das NO den Schwefelspeicher, ohne von ihm sorbiert zu werden.

Während der Schwefelspeicher nahe am Motor angeordnet ist, befindet sich der NO_x-Speicher-Katalysator im Abgasstrang, wie üblich, an einer Stelle, an der er die optimalen Temperaturbedingungen besitzt, die zwischen 200 und 500°C liegen. Bei dieser Temperatur wird das NO_x im NO_x-Speicher-Katalysator einerseits praktisch quantitativ adsorbiert, andererseits das CO und HC im Abgas weitergehend zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Bei warmgelaufenem Motor sollte die Temperatur des NO_x-Speicher-Katalysators um mindestens 50°C, vorzugsweise mindestens 100°C unter der des Schwefelspeichers liegen.

Die Regenerierung des NO_x-Speicher-Katalysators erfolgt ebenfalls, wie üblich, mit fettem Abgas, beispielsweise während der Regenerierung des Schwefelspeichers. Durch das heiße fette Abgas erfolgt also einerseits eine Reduktion des Schwefels im Schwefelspeicher zu Schwefelwasserstoff, andererseits die Reduktion von NO_x im NO_x-Speicher-Katalysator zu Stickstoff, und zwar jeweils unter optimalen Bedingungen.

Der Zeitpunkt zum Betrieb des Motors so, daß kurzzeitig heiße, fette Abgas entstehen zur Regenerierung des Schwefelspeichers, kann rechnerisch über das Lastprofil des Motors ermittelt werden. Das heißt, wenn sich anhand des Lastprofils ergibt, daß die Sorptionskapazität des Schwefelspeichers für Schwefeloxid (SO₂/SO₃) und/oder die Absorptionskapazität des NO_x-Speicher-Katalysators für NO_x erschöpft ist, also der Sättigungszustand erreicht ist, erfolgt eine kurzzeitige Steuerung des Motors so, daß kurzzeitig heiße, fette Abgase entstehen, um durch die heißen fetten Abgase eine Regeneration des Schwefelspeichers und des NO_x-Speicher-Katalysators durchzuführen.

Mit der erfindungsgemäßen Abgasreinigungsanlage wird eine Sorption des Schwefels am NO_x-Speicher-Katalysator sicher verhindert. Damit können die hohen NO_x-Konvertierungsraten eines solchen Katalysators über lange Zeit stabil gehalten werden. Dadurch wird eine Serieneinführung von NO_x-Speicher-Katalysatoren und damit von magerbetriebenen Otto-Motoren erleichtert.

Patentansprüche

1. Abgasreinigungsanlage für einen bei niedriger und mittlerer Last magerbetriebenen Otto-Motor mit einem NO_x-Speicher-Katalysator, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen Motor und NO_x-Speicher-Katalysator ein Schwefelspeicher angeordnet ist, der den Schwefel im mageren Abgas und bei Sorptionstemperatur sorbiert und ihn bei einer Temperatur oberhalb der Sorptionstemperatur und fettem Abgas freigibt.
2. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelspeicher den Schwefel bei hoher Last freigibt.
3. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelspeicher derart ausgebildet ist, daß er das NO_x im Abgas nicht sorbiert.
4. Abgasreinigungsanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelspeicher als Sorptionsmittel ein Alkali-, Erdalkali- und/oder Seltenerd-Metall enthält.
5. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelspeicher keine Kata-

lysatoren zur Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid enthält.

6. Abgasreinigungsanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelspeicher an einer Stelle zwischen Motor und Katalysator angeordnet ist, an der er bei hoher Last eine Temperatur von mehr als 600°C aufweist.

7. Abgasreinigungsanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelspeicher an einer Stelle zwischen Motor und Katalysator angeordnet ist, an der er bei niedriger oder mittlerer Last eine Temperatur von höchstens 600°C aufweist.

8. Abgasreinigungsanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NO_x-Speicher-Katalysator in einem solchen Abstand vom Schwefelspeicher angeordnet ist, daß die Temperatur des NO_x-Speicher-Katalysators um wenigstens 50°C unter der des Schwefelspeichers liegt.

9. Abgasreinigungsanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Steuerung des Motors auf heißes, fettes Abgas bei schwefelgesättigtem Schwefelspeicher.

10. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß der Sättigungszustand des Schwefelspeichers rechnerisch in Abhängigkeit vom Betriebspunktprofil des Motors und von charakteristischen Daten des Schwefelspeichers ermittelt wird.

11. Abgasreinigungsanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Motor und Schwefelspeicher eine Einrichtung zur Reduktion von NO₂ zu NO angeordnet ist.

INSDOC DE 19753573A